

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720081150609

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

先驱体转化法制备含硼/铝碳化硅纤维的研究

Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilanes

Containing Boron and Aluminium

许 懋

指导教师姓名: 陈立富 教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 月

先驱体转化法制备含硼/铝碳化硅纤维的研究

许懋

指导教师

陈立富教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	II
论文插图	IV
论文表格	VI
缩略语表	VII
第一章 绪论	1
1.1 连续碳化硅纤维的应用背景	1
1.2 连续碳化硅纤维的制备方法	2
1.2.1 化学气相沉积法	2
1.2.2 超微粉烧结法	3
1.2.3 化学气相反应法	3
1.2.4 先驱体转化法	3
1.3 先驱体转化法制备碳化硅纤维简介	4
1.3.1 Nicalon 系列纤维	7
1.3.2 Tyranno 系列纤维	7
1.3.3 Sylramic 纤维	9
1.3.4 Siboramic 纤维	9
1.4 碳化硅纤维研究进展	10
1.4.1 新型先驱体	10
1.4.2 干法纺丝	10
1.4.3 化学气相交联	11
1.4.4 引入异质元素	11
1.4.5 我国碳化硅纤维研究现状	11
1.5 论文的研究内容	12
1.6 论文的特色及创新之处	13

1.7 论文的课题来源	13
第二章 实验	14
2.1 实验材料及设备	14
2.1.1 实验原材料及试剂	14
2.1.2 实验设备及仪器	15
2.2 含硼（铝）碳化硅纤维的制备	16
2.2.1 聚碳硅烷的合成	16
2.2.2 含铝聚碳硅烷的合成	16
2.2.3 硼溶胶的合成	16
2.2.4 含硼聚碳硅烷的制备	17
2.2.5 含硼/铝聚碳硅烷的制备	17
2.2.6 熔融纺丝	17
2.2.7 不熔化处理	17
2.2.8 热解与烧结	18
2.3 分析表征方法	18
2.3.1 物理化学性能分析	18
2.3.1.1 熔点测试	18
2.3.1.2 凝胶渗透色谱分析	18
2.3.1.3 综合热分析	19
2.3.1.4 力学性能测试	19
2.3.1.5 密度测试	20
2.3.2 结构与组成分析	21
2.3.2.1 傅立叶变换红外光谱分析	21
2.3.2.2 拉曼光谱分析	22
2.3.2.3 ^1H 核磁共振分析	22
2.3.2.4 X 射线衍射分析	22
2.3.2.5 元素分析	23
2.3.3 微观形貌分析	23
第三章 硼溶胶的制备与表征	24

3.1 二甲基胺硼烷的基本性质	24
3.2 聚碳硅烷的性质	25
3.3 含铝聚碳硅烷的性质	27
3.4 硼溶胶的合成	29
3.4.1 合成条件	30
3.4.2 合成机理	33
3.5 本章小结	35
第四章 含硼（铝）碳化硅纤维的制备	36
4.1 含硼（铝）聚碳硅烷合成过程中的结构变化	36
4.2 熔融纺丝	39
4.2.1 硼含量对纺丝温度及纺丝性能的影响	40
4.2.2 纺丝过程中先驱体化学结构的变化	42
4.3 不熔化处理	47
4.4 热解和烧结	56
4.5 本章小结	67
第五章 含硼（铝）碳化硅纤维的组成、结构和性能	68
5.1 纤维的 XRD 分析	68
5.2 纤维的 RMS 分析	70
5.3 纤维的 SEM 分析	71
5.4 本章小结	78
第六章 总结与展望	79
6.1 总结	79
6.2 展望	80
参考文献	81
攻读硕士期间论文发表情况	90
致谢	91

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
List of Figures.....	IV
List of Tables.....	VI
List of Abbreviation	VII
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Background and applications of continuous SiC fibers	1
1.2 Methods for production of continuous SiC fibers.....	2
1.2.1 Chemical vapor deposition.....	2
1.2.2 Powder sintering.....	3
1.2.3 Chemical vapor reaction.....	3
1.2.4 Polymer precursor pyrolysis.....	3
1.3 Brief introduction of polymer-derived continuous SiC fibers	4
1.3.1 Nicalon fibers	7
1.3.2 Tyranno fibers.....	7
1.3.3 Sylramic fibers	9
1.3.4 Siboramic fibers	9
1.4 Advances in polymer-derived SiC fibers.....	10
1.4.1 New precursors.....	10
1.4.2 Dry spinning.....	10
1.4.3 Chemical vapour curing	11
1.4.4 Sintering additives	11
1.4.5 Current situation of polymer-derived SiC fibers in china	11
1.5 Scope of the project.....	12
1.6 Innovation of this dissertation	13

1.7 Fiancial support of the project.....	13
Chapter 2 Experimental.....	14
2.1 Materials and equipments.....	14
2.1.1 Raw materials and reagents.....	14
2.1.2 Equipments and apparatus.....	15
2.2 Preparation of boron (aluminium)-containing SiC fibers.....	16
2.2.1 Preparation of polycarbosilane.....	16
2.2.2 Preparation of aluminium-containing polycarbosilane (PACS).....	16
2.2.3 Preparation of boron-containing colloid.....	16
2.2.4 Preparation of boron-containing polycarbosilane (PCS-B).....	17
2.2.5 Preparation of boron, aluminium-containing polycarbosilane (PACS-B).....	17
2.2.6 Melt spinning.....	17
2.2.7 Curing.....	17
2.2.8 Pyrolysis and sintering.....	18
2.3 Analysis and characterization.....	18
2.3.1 Physical and chemical properties.....	18
2.3.1.1 Melting point.....	18
2.3.1.2 Gel permeation chromatography (GPC).....	18
2.3.1.3 Thermal analysis.....	19
2.3.1.4 Tensile strength testing.....	19
2.3.1.5 Density.....	20
2.3.2 Structure and chemical compositions.....	21
2.3.2.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	21
2.3.2.2 Raman spectroscopy (RMS).....	22
2.3.2.3 ^1H Nuclear magnetic resonance (^1H -NMR).....	22
2.3.2.4 X-ray Diffraction (XRD).....	22
2.3.2.5 Elemental analysis.....	23
2.3.3 Microstructure analysis.....	23
Chapter 3 Preparation and characterization of boron-containing	

colloid	24
3.1 Properties of dimethylamine borane	24
3.2 Properties of polycarbosilane.....	25
3.3 Properties of aluminium-containing polycarbosilane.....	27
3.4 Synthesis of boron-containing colloid	29
3.4.1 Synthesis conditions	30
3.4.2 Mechanisms of formation of the boron-containing colloid.....	33
3.5 Conclusions.....	35
Chapter 4 Preparation of boron (aluminium)-containing SiC fibers	36
4.1 Chemical structure evolution of boron (aluminium)-containing polycarbosi-	
lanc in the synthesis process.....	36
4.2 Melt spinning.....	39
4.2.1 Effect of boron content on spinning temperature and spinning ability	40
4.2.2 Chemical structure evolution of precursors in the spinning process.....	42
4.3 Curing	47
4.4 Pyrolysis and sintering	56
4.5 Conclutions	67
Chapter 5 Composition, structure and properties of boron (aluminium-	
m)-containing SiC fibers	68
5.1 XRD analysis of SiC fibers	68
5.2 RMS analysis of SiC fibers.....	70
5.3 SEM analysis of SiC fibers	71
5.4 Conclutions	78
Chapter 6 Conclutions and outlook	79
6.1 Conclutions	79
6.2 Outlook.....	80
References	81

Published papers90

Acknowledgements91

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

本研究较为系统地研究了以含铝和硼的聚碳硅烷为原料制备近化学计量比 SiC 纤维中的基础科学问题。

本论文发明了高稳定、高分散硼溶胶的制备技术。利用二甲基胺硼烷 (DMAB) 和低分子量聚碳硅烷 (LPCS) 在二甲苯 (xylene) 中的反应, 控制反应条件: 投料比为 DMAB/LPCS/xylene=1/3/80 (质量比), 反应温度为 350℃, 反应时间为 10h, 可以获得高度稳定的硼溶胶。研究发现: 硼溶胶的形成过程实质是 LPCS 中 Si-H 和 DMAB 中 B-H 的相互作用, 使 LPCS 与 DMAB 发生脱氢反应, 从而实现 LPCS 的化学交联。

将硼溶胶和纺丝级高分子量聚碳硅烷 (HPCS) 或含铝聚碳硅烷 (PACS) 共混, 得到含硼聚碳硅烷 (PCS-B) 或含硼/铝聚碳硅烷 (PACS-B), 经熔融纺丝、氧化交联、热解和高温烧结, 制得含硼碳化硅 (SiC-B) 纤维或含硼/铝碳化硅 (SiC-B/Al) 纤维。

研究表明, 硼溶胶与 HPCS 或 PACS 的共混主要是物理共混的过程。硼的引入对 PCS-B 的纺丝温度和纺丝性能产生显著影响, 硼含量为 0.5wt% 时, 先驱体纺丝性能良好, 随着硼含量的增加, 先驱体纺丝温度增高, 纺丝性能变差, 硼含量达到 1wt% 时, 先驱体不可纺。但是硼的引入 ($\leq 1\text{wt}\%$) 基本不影响 PACS-B 的纺丝温度和纺丝性能, 硼含量为 0.5wt% 和 1wt% 的 PACS-B 都具有良好的纺丝性能。

引入硼溶胶导致 Si-H 消耗, 从而降低了含硼原丝的氧化交联活性, 因此与不含硼原丝相比, 需要在更高的温度下氧化交联。

硼和铝的引入有效抑制了高温烧结时 SiC 晶粒的迅速长大, 促进了 SiC 纤维的烧结, 提高了纤维的致密度。1800℃ 烧结后得到的 SiC-B 和 SiC-B/Al 纤维平均直径约为 12 μm , 表面光滑, 断面致密, 平均晶粒尺寸分别为 17.8nm 和 18.3nm, 室温下拉伸强度分别为 0.8GPa 和 1.1GPa。纤维主要由 β -SiC、少量 α -SiC 以及残留的自由碳组成。

关键词: 溶胶; 烧结助剂; 聚碳硅烷; 碳化硅纤维

Abstract

A novel route for the synthesis of highly dispersed and highly stable boron-containing colloid has been invented in this work. Dimethylamine borane (DMAB) and low-molecular weight polycarbosilane (LPCS) were dissolved into xylene with the mass ratio of DMAB/LPCS/xylene = 1/3/80. The resultant clear solution was heated to 350°C and retained for 10h. After heating, a yellow colloid was formed. It has been found that the dehydrogenation between the Si-H bonds and B-H bonds is responsible for the reaction of DMAB and LPCS, resulting in the chemical cross-linking of LPCS, and hence forming boron-containing colloid.

The boron-containing colloid was added into spinnable high-molecular weight polycarbosilane (HPCS) or aluminum-containing polycarbosilane (PACS) to give boron-containing polycarbosilane precursor (PCS-B) or boron, aluminum-containing polycarbosilane (PACS-B). The precursors were melt-spun, air-cured, pyrolyzed and sintered to obtain boron-containing silicon carbide (SiC-B) fibers or boron, aluminum-containing silicon carbide (SiC-B/Al) fibers.

The study indicates that no significant chemical reactions have taken place between boron-containing colloid and HPCS or PACS during precursor preparation. However, the boron-containing colloid has a significant influence on the spinning temperature and spinning ability of the PCS-B precursor. When the boron content of PCS-B is 0.5wt%, spinning ability of precursor is good. However, higher boron content dramatically increased the spinning temperature and deteriorated the spinning ability. When the boron content increased to 1wt%, the precursor can not be melt-spun. But boron-containing colloid shows little impact on the spinning temperature and spinning ability of the PACS-B. The spinning ability of all PACS-B precursors with boron content of 0wt%, 0.5wt% and 1wt% are good.

The addition of boron-containing colloid into PCS reduces the concentration of Si-H bonds. Therefore, boron-containing green fibers need higher temperature to be oxidation-cured.

The introduction of boron or aluminum effectively inhibits the rapid growth of β -SiC grain during sintering, significantly improving the fibers sintering ability and density. The average diameters of SiC-B and SiC-B/Al fibers sintering at 1800°C are 12 μ m. Their surfaces are smooth and the fracture surfaces are dense. The average tensile strengths are 0.8GPa and 1.1GPa, respectively. The X-ray diffraction and Raman spectroscopy results indicate that both SiC-B and SiC-B/Al fibers are mainly consist of β -SiC crystals, a small amount of α -SiC and residual carbon. The average grain sizes of β -SiC are about 17.8nm and 18.3nm, respectively.

Keywords: Colloid; Sintering additives; Polycarbosilane; Silicon carbide fibers.

论文插图

- 图 1.1 先驱体转化法制备 SiC 纤维的工艺流程
- 图 1.2 Tyranno SA 纤维和 Tyranno SA 纤维布的数码照片
- 图 2.1 PCS 的合成流程图
- 图 2.2 拉伸试验示意图
- 图 2.3 纤维 SEM 样品的制作方法
- 图 3.1 DMAB 的结构式和 FTIR 谱图
- 图 3.2 HPCS 和 LPCS 的 FTIR 谱图
- 图 3.3 HPCS 和 LPCS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
- 图 3.4 HPCS 和 LPCS 的 GPC 曲线
- 图 3.5 PACS 的 FTIR 谱图
- 图 3.6 PACS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
- 图 3.7 PACS 的 GPC 曲线
- 图 3.8 硼溶胶的数码照片
- 图 3.9 硼溶胶干燥后的 SEM 形貌图
- 图 3.10 DMAB、LPCS 及硼溶胶的 FTIR 谱图
- 图 3.11 LPCS 和硼溶胶的 GPC 曲线
- 图 4.1 PCS 和 PCS-0.5B 的 FTIR 谱图
- 图 4.2 PACS 和 PACS-0.5B 的 FTIR 谱图
- 图 4.3 PCS、PCS-0.5B 和硼溶胶的 GPC 曲线
- 图 4.4 PACS、PACS-0.5B 和硼溶胶的 GPC 曲线
- 图 4.5 原丝的数码照片
- 图 4.6 先驱体纺丝前后的 FTIR 谱图(a)PCS-0.5B, (b)PACS, (c)PACS-0.5B
- 图 4.7 先驱体纺丝前后的 GPC 曲线(a)PCS-0.5B, (b)PACS, (c)PACS-0.5B
- 图 4.8 原丝的 SEM 形貌图
- 图 4.9 原丝氧化交联的升温制度
- 图 4.10 PCS-0.5B 交联纤维的数码照片
- 图 4.11 原丝和交联丝的 FTIR 谱图 (a) PCS, (b) PCS-0.5B, (c) PACS, (d)

PACS-0.5B

- 图 4.12 氧化交联温度对交联纤维增重率的影响 (a) PCS and PCS-0.5B, (b) PACS and PACS-0.5B
- 图 4.13 氧化交联温度对交联纤维氧含量的影响 (a) PCS and PCS-0.5B, (b) PACS and PACS-0.5B
- 图 4.14 氧化交联温度对交联纤维 P_{Si-H} 的影响 (a) PCS and PCS-0.5B, (b) PACS and PACS-0.5B
- 图 4.15 SiC-B-1000 和 SiC-B-1800 纤维的数码照片
- 图 4.16 PCS 和 PCS-0.5B 交联纤维的 TG-DTA 曲线
- 图 4.17 PCS-0.5B 交联纤维在不同温度下裂解产物的 FTIR 谱图
- 图 4.18 PCS-0.5B 交联纤维在不同温度下裂解产物的 XRD 谱图
- 图 4.19 PACS 和 PACS-0.5B 交联纤维的 TG-DTA 曲线
- 图 4.20 PACS 和 PACS-0.5B 交联纤维在不同温度下裂解产物的 FTIR 谱图
- 图 4.21 PACS 和 PACS-0.5B 交联纤维在不同温度下裂解产物的 XRD 谱图
- 图 5.1 1000℃热解后纤维的 XRD 谱图
- 图 5.2 纤维的 XRD 谱图
- 图 5.3 纤维的 Raman 谱图
- 图 5.4 1000℃热解后纤维表面和断面的 SEM 形貌图
- 图 5.5 1800℃烧结后纤维表面和断面的 SEM 形貌图
- 图 5.6 Tyranno SA 纤维表面和断面的 SEM 形貌图

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库